

который привел к образованию аддитивного полинорборнена (рис. 2). Структура полимера подтверждена с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Таким образом, в работе показана принципиальная возможность активации комплексов Pd(0) для инициирования аддитивной полимеризации норборнена с помощью доступного органического реагента без использования металлоорганического сокатализатора.

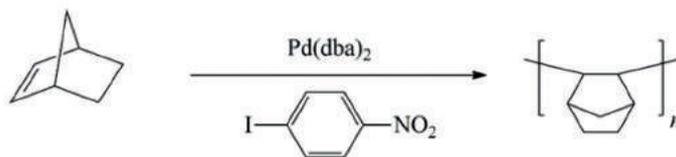


Рисунок 2. Полимеризация норборнена в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{NO}_2\text{PhI}$

Список литературы

1. Karpov G. O., Bermeshev M. V., Borisov I. L. et al. // Polymer. 2018. Vol. 153. P. 626–636.
2. Burgoon H., Cyrus C., Skilskyj D. et al. // ACS Appl Polym Mater. 2020. Vol. 2. P. 1819–1826.
3. Fang L., Zhou J., Tao Y. et al. // ACS Sustain Chem Eng. 2019. Vol. 7. P. 4078–4086.
4. Bermeshev M. V., Chapala P. P. // Prog Polym Sci. 2018. Vol. 84. P. 1–46.

* Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № МД-1818.2020.3.

УДК 547.832.7

**Е. С. Келбышева, Ю. А. Гордей, М. Г. Езерницкая,
Т. В. Стрелкова, Л. Н. Телегина**

*Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова,
119991, Россия, г. Москва, Вавилова, 28,
kellena80@mail.ru*

ФОТО- И ТЕРМОИНДУЦИРУЕМАЯ МИГРАЦИЯ ЦИМАНТРЕНИЛЬНОГО ФРАГМЕНТА В ТРИАЗОЛАХ И ХИНАЗОЛИНОНАХ*

Ключевые слова: перегруппировка, фотолиз, цимантрен, триазолы, хиनाзолиноны.

В последнее время производные цимантрена привлекают внимание в качестве катализаторов и направляющих агентов в различных процессах. Недавно было показано, что существуют процессы, которые можно запустить путем введения цимантренильной группы в молекулу. Так было найдено, что алкилирование 1-цимантренилалкилтриазолов триазолов приводит к реакциям замещения цимантренилалкильного заместителя или реакции миграции цимантренилалкильного фрагмента во второе положение триазольного кольца (схема 1) [1]. В этих процессах ключевой стадией является образование соли триазолия с последующим элиминированием цимантренилалкил иодида через цимантренилакил карбкатион. При этом было установлено, что чем выше стабильность карбкатиона, тем больше степень протекания переалкилирования и перегруппировки, а также с изменением стабильности карбкатиона изменяются вероятности протекания этих процессов. Степень протекания переалкилирования и перегруппировки зависит также от электрофильности алкилирующего агента и его избытка. Было найдено, что большое влияние на процессы переалкилирования и изомеризации оказывает нуклеофильность противоиона в солях триазолия. Следовательно, процесс элиминирования N-заместителя проходит, вероятно, по согласованному механизму с нуклеофильным содействием противоиона. Таким образом, обнаруженная нами возможность осуществления изомеризации N-заместителя в 1,2,3-триазолах открывает новый путь к получению 2,4-дизамещенных 1,2,3-триазолов.

Ранее нами было показано, что алкилирование хиназолин-4-онов бромметилцимантrenom в присутствии гидрида натрия или карбоната калия приводит к образованию смеси O- и N-продуктов алкилирования хиназолинонов в различных соотношениях в зависимости от заместителя во 2 положении хиназолинонового цикла [2].

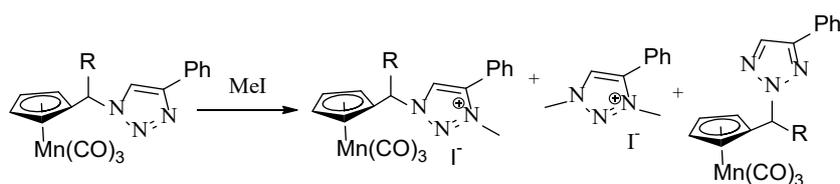


Схема 1

В работе впервые были изучены фотохимическое поведение O-замещенного хиназолинона с фенильным заместителем во 2 положении.

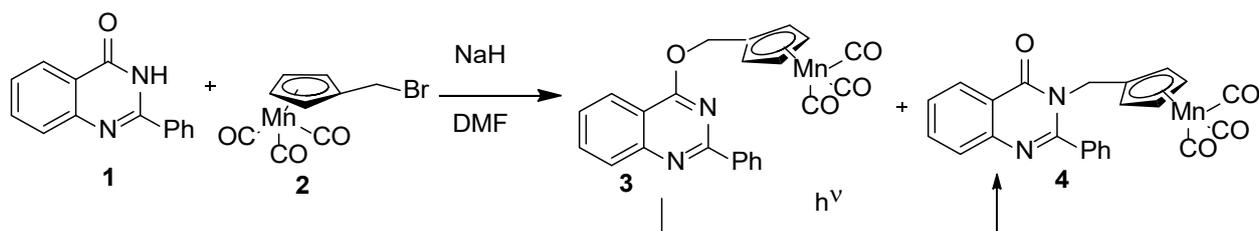


Схема 2

При этом было показано, что облучение **3** в бензоле и циклогексане приводит к первоначальному образованию N-замещенного аналога **4** (схема 2). По-видимому, фотолиз **3** протекает через разрыв связи С-О с последующим образованием связи С-N. Следует отметить, что миграция бензильного фрагмента из **4** положения хинозалиинового цикла органического аналога в **3** положение при облучении не происходит. Добавление цимантрена к органическому аналогу в различных концентрациях и их совместное облучение также не приводит к миграции бензильного заместителя, что подтверждает предложенный механизм изомеризации. Отнесение N- и O-алкилированных хиназолин-4-онов и мониторинг реакции осуществлялись на основании ^1H и ^{13}C ЯМР-, ИК- и УФ-спектров. Таким образом, была впервые найдена возможность протекания фотоиндуцированной миграции цимантренилметильного фрагмента в O-замещенных хиназолинах из **4** в **3** положение хиназолинового цикла при облучении светом ртутной лампы с $\lambda_{\text{max}}=365$ нм.

Список литературы

1. *Telegina L. N., Kelbysheva E. S., Strelkova T. V. et al.* // European J. of Organic Chemistry. 2016. P. 5897–5906.
2. *Kelbysheva E. S., Telegina L. N., Ershova E. A. et al.* // Russian Chemical Bulletin, Int. Ed. 2017. Vol. 66. P. 327–335.

** Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 17-73-30036.*

УДК 547.832.7

Е. С. Келбышева, М. Г. Езерницкая, Л. Н. Телегина

*Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова,
119991, Россия, г. Москва, Вавилова, 28,
kellena80@mail.ru*

ФОТОИНДУЦИРУЕМАЯ АКТИВАЦИЯ SH-ГРУППЫ В ТИОАЛКИЛЦИМАНТРЕНЕ

Ключевые слова: тиолы, фотохимическая реакция, цимантрен, инфракрасная спектроскопия.

Использование металлоорганических комплексов 3d переходных металлов имеет важное значение для современного гомогенного катализа. На сегодняшний день примеры катализаторов и вспомогательных веществ на